Ueber

das Butyrolacton

und

α-Aethylbutyrolacton.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

MŒHSIN BEG CHANLAROFF

aus Baku.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1883.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für den Rath und Beistand, welche er mir bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, meinen aufrichtigen Dank aus.

Im Jahre 1874 hat Saytzeff[1] durch Reduction des Succinylchlorids in ätherischer Lösung mit Natriumamalgam und Essigsäure einen Körper erhalten, der bei 201—203° siedete und in Alkohol, Aether und Wasser löslich war.

Derselbe gab mit saurem schwefligsaurem Natrium eine krystallinische Verbindung und besass die empirische Formel

$$C_4\ H_6\ O_2.$$

Saytzeff glaubte zuerst, dass der Körper entweder das Oxybuttersäureanhydrid

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO \\ \underline{\qquad\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad} \end{array}$$

oder der Bernsteinsäurealdehyd

$$\begin{array}{l} CH_2 - CHO \\ | \\ CH_2 - CHO \end{array}$$

sei. Da er aber fand, dass bei der Einwirkung von Silberoxyd auf diese Verbindung neben dem bernsteinsauren Silber noch das Silbersalz einer Aldehydosäure von der Formel

$$\begin{array}{l} CH_2 - CHO \\ | \\ CH_2 - CO\ .\ OAg, \end{array}$$

[1] Annal. d Chem. 171, 258.

und bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorbuttersäurealdehyd

$$\begin{array}{l} CH_2 - CHCl_2 \\ | \\ CH_2 - CHO \end{array}$$

in unreinem Zustande entstanden, so schloss er, dass das Product der Bernsteinsäurealdehyd sei.

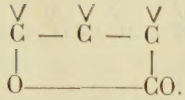
Bei der Einwirkung von Basen auf dies Product entstanden Salze einer neuen Oxybuttersäure, welche bei der Oxydation Bernsteinsäure lieferten.

Einige Jahre später, im Jahre 1879, entdeckten bekanntlich Fittig und Bredt[1] eine neue Klasse von Verbindungen, die sogenannten Lactone. Das erste von ihnen dargestellte Lacton war das Lacton der Isocapronsäure, welches sie bei der Destillation der Terebinsäure erhielten. Bald darauf wurde eine ganze Reihe von diesen Körpern erhalten, deren Eigenschaften Fittig[2] folgendermassen beschreibt. Alle Lactone gleichen sich in ihren Eigenschaften ausserordentlich. Sie sind neutrale, in Wasser lösliche Körper und werden aus ihren neutralen wässerigen Lösungen durch kohlensaures Kalium abgeschieden. Die Lactone vereinigen sich mit Wasser unter keinen Verhältnissen zu den entsprechenden Oxysäuren. Sie sind mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig und gehen beim Kochen mit kohlensauren Salzen langsam, rascher beim Kochen mit Barythydrat in die Salze der entsprechenden Oxysäuren über.

Diese Oxysäuren sind ausserordentlich unbeständig; sie zerfallen bei gewöhnlicher Temperatur langsam, in der Siedehitze momentan wieder in Lacton und Wasser.

Fittig[3] stellte nun für die Lactonbildung folgende Hypothese auf. Der Ring der Lactone besteht aus vier Kohlenstoffatomen, die folgendermassen mit einander gebunden sind:

[1] Annal. 200, 58, 259.
[2] Annal. 208, 111.
[3] Annal. 208, 111.

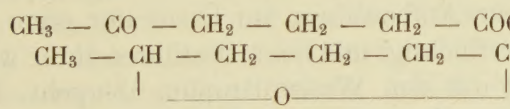


Ein Lacton bildet sich nur aus einer solchen Oxysäure, in welcher die Hydroxylgruppe sich in der Gamma-Stellung zu der Carboxylgruppe befindet.

Diese Hypothese, welche damals aus verhältnissmässig wenig Thatsachen abgeleitet war, hat sich im Laufe der zahlreichen Untersuchungen der letzten Zeit glänzend bewährt, und aus den diesbezüglichen Arbeiten[1] geht mit Evidenz hervor, dass es die Gamma-Stellung ist, welche das Eintreten der Lactonbildung bedingt.

Nach der Sicherstellung dieser Hypothese beschäftigte sich Fittig nun mit der Beantwortung einer zweiten nicht weniger wichtigen Frage, «ob das in der γ-Stellung befindliche Kohlenstoffatom das einzige, oder nur das erste in der Kette ist, mit dem das Sauerstoffatom des Carboxyls sich zu so beständigen Verbindungen, wie die Lactone, verbinden kann.»

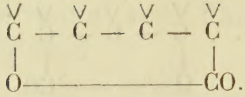
Bald darauf zeigte sich nun, dass wirklich aus den Delta-Oxysäuren Lactone entstehen können, indem Wolff[2] die Darstellung des Delta-Lactons der normalen Capronsäure, durch Einwirkung von Wasserstoff auf die γ-Acetobuttersäure, gelang.



Der Ring dieses Lactons besteht aus fünf Kohlenstoffatomen und die Hydroxylgruppe der entsprechenden Oxysäure befindet sich in der sogenannten δ-Stellung.

[1] Annal. 216, 26.

[2] Annal. 216, 127.



Dieses Lacton zeigt sich in seinem chemischen Verhalten wesentlich verschieden von den γ-Lactonen, hauptsächlich darin, dass es langsam, schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen unter Aufnahme von Wasser theilweise in die Oxysäure übergeht. Dieses Verhalten deutet auf geringere Beständigkeit des δ-Lactonringes im Vergleich zum γ-Lactonring hin.

Nach der Entdeckung der Lactone hat Bredt[1] darauf aufmerksam gemacht, dass das Reductionsproduct des Succinylchlorids nichts anderes als Butyrolacton, das erste Glied dieser interessanten Reihe von Verbindungen, sei.

In der That berichtete kurz darauf Saytzeff[2], dass er durch Zersetzung seines Baryumsalzes und Fractionirung der entstandenen Säure ein Product erhalten habe, welches mit dem Reductionsproduct des Succinylchlorids identisch ist, und dass er in ihm das Butyrolacton erkannt habe.

In seiner letzten Abhandlung schreibt Saytzeff[3] der γ-Oxybuttersäure und dem Butyrolacton folgende Eigenschaften zu: Die normale Oxybuttersäure scheidet sich aus ätherischer Lösung als eine Flüssigkeit aus, welche sich beim Aufbewahren im Exsiccator ohne zu krystallisiren verflüchtigt und beim Destilliren ihrer wässerigen Lösung mit den Wasserdämpfen übergeht. Die aus ihrem Baryumsalz abgeschiedene oder durch directes Auflösen des Lactons in Wasser dargestellte normale Oxybuttersäure reagirt schwach sauer. Mit den Metalloxydhydraten gibt sie leicht Salze; die kohlensauren

[1] Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 13, 748.

[2] Berichte 13, 1061.

[3] Journal f. pr. chem. 25, 61.

Salze, mit Ausnahme derer der Alkalien, sättigen die Säure nicht vollständig. Die normale Oxybuttersäure zerfällt bei der Destillation in Wasser und Lacton.

Das letztere ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei 201—203° siedet; es ist mit den Wasserdämpfen flüchtig und gibt mit Barythydrat γ-oxybuttersaures Baryum. Dieses Salz ist krystallinisch, in absolutem Alkohol unlöslich und hygroskopisch. Beim Behandeln des Lactons mit Phosphorjodid bildet sich in unreinem Zustande die Jodbuttersäure, welche bei der Reduction mit Natriumamalgam die normale Buttersäure liefert.

W. Sonne[1] versuchte die γ-Oxybuttersäure auf eine andere Weise darzustellen, indem er von der bekannten von Geuther und Wislicenus[2] entdeckten Thatsache ausging, dass die substituirten Acetessigester, je nach den Bedingungen entweder in Keton und Kohlensäure oder in zwei Säuremolecüle gespalten werden. Er liess auf Natracetessigester Aethylenchlorhydrin einwirken und bekam daraus Aethylenhydratacetessigester oder α-Acetyl-γ-oxybuttersäureester, welcher sich bei der Destillation oberhalb 200° zersetzte. Durch Kochen mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat spaltete er diesen Ester und erhielt so essigsaures und γ-oxybuttersaures Baryum.

Das Gemenge der beiden Salze zersetzte er mit verdünnter Schwefelsäure und, da er glaubte, dass die γ-Oxybuttersäure nicht flüchtig sei, destillirte er $^4/_5$ der Flüssigkeit ab und zog den Rückstand mit Aether aus. Nachdem Aether, Wasser und Essigsäure auf dem Wasserbade entfernt waren, erhielt er angeblich die γ-Oxybuttersäure, als bräunlichen schwerflüssigen Syrup von stark saurer Reaction, der auch bei monatelangem Stehen im Exsiccator nicht krystallinisch erstarrte. Die Säure, welche frisch bereitet mit Wasser vollkommen mischbar ist, löst sich nach längerem Erhitzen auf dem

[1] Dissertation, Würzburg 1881.

[2] Annal. 186, 161.

Wasserbade nicht mehr vollständig, sondern hinterlässt ein braunes Oel. Das aus dieser Säure dargestellte Baryumsalz ist gummiartig, in absolutem Alkohol unlöslich und hygroskopisch. Eine Analyse der Säure hat Sonne nicht ausgeführt, doch stimmte eine mit dem Baryumsalz vorgenommene Verbrennung und Ba-Bestimmung bis auf 2 % auf γ-oxybuttersaures Baryum, während diejenige des Calciumsalzes die für γ-oxybuttersaures Calcium geforderten Zahlen ergab. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte die Säure Bernsteinsäure. Bei der Destillation ging der grösste Theil derselben von 255—310° über, doch konnte dabei kein Butyrolacton erhalten werden. Bei der Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure auf γ-Oxybuttersäure in der Kälte entsteht eine krystallinische jodirte Säure von vorläufig noch unbekannter Zusammensetzung.

Neuerdings ist das Butyrolacton und die γ-Oxybuttersäure synthetisch von Frühling[1] dargestellt worden. Derselbe ging von dem Trimethylenalkohol aus, verwandelte diesen zuerst in Trimethylenbromhydrin, dann in Trimethylencyanhydrin und erhielt durch Verseifen des letzteren mit Kalilauge γ-oxybuttersaures Kalium. Aus diesem wurde mit Schwefelsäure die Säure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die so erhaltene Säure war nicht rein und alle Bemühungen, aus der rohen Säure ein krystallisirbares oder sonst zur Reinigung der Säure taugliches Salz darzustellen, waren vergeblich. Durch Destillation wurde die Säure in das Lacton verwandelt, dessen Siedepunkt bei 202—203° lag und welches in Wasser löslich, aber nicht in jedem Verhältniss mit demselben mischbar war. Da das Lacton, wenn es Wasser enthält, nach einiger Zeit leicht in die Säure umgewandelt wird, so kann diese Eigenschaft nach der Meinung Frühling's

[1] Monatsheft d. Chem. 3, 696.

zur Gewinnung reiner Oxybuttersäure benutzt werden, doch gelang es ihm nicht, eine zur Untersuchung hinreichende Menge Säure zu erhalten. Er hält es aber ausser Zweifel, dass seine Säure mit jener von Saytzeff identisch und die dritte isomere, der von der normalen Buttersäure derivirenden Oxysäure von der Formel

$$CH_2\,OH - CH_2 - CH_2 - COOH$$

sei.

Auf Grund aller dieser Arbeiten muss man annehmen, dass das erste Glied in der Reihe der Lactone, das Butyrolacton und die entsprechende γ-Oxybuttersäure, sich von allen anderen Lactonen und γ-Oxysäuren total verschieden verhalte.

Um einen genauen Aufschluss darüber zu erhalten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig es übernommen, die Eigenschaften und das Verhalten des Butyrolactons und der γ-Oxybuttersäure eingehend zu studiren.

Da es nicht anzunehmen war, dass bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Acetessigester schliesslich kein Lacton, sondern wie Sonne[1] behauptet, eine dicke, braune, bei 255—310° übergehende Masse, die angeblich γ-Oxybuttersäure sein sollte, entstehe, so habe ich mich entschlossen, das Butyrolacton auf die erwähnte Weise darzustellen, um zugleich diese neue sehr interessante Darstellungsweise der Lactone zu studiren.

[1] Dissertation.

I. Ueber das Butyrolacton und die γ-Oxybuttersäure.

Die zu den folgenden Versuchen benutzten Materialien wurden theilweise von mir selbst dargestellt, theilweise von Kahlbaum bezogen. Auf die Reindarstellung derselben ist die grösste Sorgfalt gelegt und die Reinheit aller derselben durch Versuche bestätigt worden.

Das Aethylenchlorhydrin habe ich nach der Methode von Carius[1] aus Aethylenalkohol und Halbchlorschwefel dargestellt. Mein Halbchlorschwefel siedete constant bei 139° und der Aethylenalkohol bei 197—198°.

Es wurde am besten gefunden, bei der Darstellung des Aethylenchlorhydrins auf folgende Weise zu verfahren: 100 Gr. Aethylenalkohol wurden mit 250 Gr. Halbchlorschwefel in einem Kolben am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen war, auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Gasentwickelung erhitzt. Nach der Vollendung der Reaction, welche 3—4 Tage dauerte, wurde der Kolbeninhalt mit Aether verdünnt, vom Schwefel abgegossen, eine kurze Zeit mit feuchtem kohlensauren Kalium geschüttelt und rectificirt. Die Reaction verläuft bei dieser Methode ganz glatt, indem sich Aethylenchlorydrin, schweflige Säure, Salzsäure und Schwefel bilden:

$$2\ \begin{matrix}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-OH\end{matrix} + 2\ S_2Cl_2 = 2\ \begin{matrix}CH_2-OH\\ |\\ CH_2-Cl\end{matrix} + 2\ HCl + SO_2 + S_3.$$

Das auf diese Weise dargestellte Chlorhydrin ging grösstentheils bei 128° über, während ein geringer Theil von 128°—131° destillirte. Es wurde das bei 128—131° übergegangene Product in Arbeit genommen. Die Ausbeute an diesem war sehr gut; aus 280 Gr. Aethylenalkohol habe ich 260 Gr. reines Aethylenchlorhydrin gewonnen, entsprechend einer Ausbeute von 72,8 % der theoretischen.

[1] Annal. 124, 265, 257.

Darstellung des Aethylenhydratacetessigesters oder α-Acetil-γ-oxybuttersäureesters.

Zur Darstellung dieses Esters habe ich, ebenso wie Sonne, die Methode von Conrad und Limpach[1] zur Darstellung substituirter Acetessigester angewandt. Es wurden je 14,2 Gr. Natrium in 150 Gr. absolutem Alkohol gelöst und 80,7 Gr. Acetessigester hinzugefügt, gleich nachher wurden 50 Gr. Aethylenchlorhydrin zugesetzt. Die Reaction tritt schon unter Erwärmung in der Kälte ein. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Chlornatrium, dessen Menge sich aber sehr langsam vermehrt. Um rascher zum Ziele zu kommen, unterstützt man die Reaction durch Erwärmen auf dem Wasserbade; dieselbe ist dann in 20—22 Stunden vollendet. Nachdem nun der Alkohol vom gebildeten Ester abdestillirt ist, wird der letztere mit absolutem Aether verdünnt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Alsdann bleibt nach dem Verdunsten des Aethers eine braune nach Acetessigester riechende Flüssigkeit zurück. Diese zersetzt sich bei der Destillation gegen 220°; in Folge dessen war eine Reindarstellung des Esters nicht möglich und bin ich desshalb sofort zur Verseifung desselben übergegangen.

Darstellung des Butyrolactons.

Der Ester wurde zuerst mit Kalilauge in wässeriger und alkoholischer Lösung verseift. Ich habe ebenso wie Sonne gefunden, dass die Ausbeute dabei sehr schlecht ist und schmierige, die Untersuchung erschwerende Zersetzungsproducte sich bilden.

Ich versuchte darauf die Verseifung mit Salzsäure vom Verhältniss 1 : 4; 1 : 2; 1 : 1, vorzunehmen, aber es zeigte sich, dass sich dabei stets viel Kohlen-

[1] Annal. 192, 153.

säure entwickelte. Die Spaltung erfolgt in diesem Falle vorwiegend nach der Keton- und Kohlensäurerichtung. In Folge dessen war die Ausbeute an Lacton sehr schlecht. Die beste Ausbeute erhielt ich beim Verseifen mit concentrirter Lösung von Barythydrat.

Zur Gewinnung des Lactons wurde folgende Methode angewandt.

Etwa die $1\,^1/_2$fache Menge des zur Verseifung theoretisch erforderlichen Baryumhydrats wird in einem Kolben mit Rückflusskühler in möglichst wenig Wasser gelöst und der Aethylenhydratacetessigester mittelst eines Tropftrichters nach und nach zu der siedenden Barytlösung zugegeben. Nachdem der ganze Ester zugesetzt ist, wird die Flüssigkeit noch eine Stunde im Sieden erhalten, nachher in eine Schale gebracht und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch 2—3 Stunden gekocht, um das bei der Verseifung etwa gebildete Keton zu verjagen.

Nachdem das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft ist, wird dasselbe so lange mit Aether ausgeschüttelt, als noch Keton in denselben übergeht. Alsdann wird der zurückgebliebene Aether aus der Lösung entfernt, das Baryum mit Schwefelsäure möglichst genau ausgefällt, das schwefelsaure Baryum abfiltrirt und das Filtrat sofort oftmals mit Aether ausgeschüttelt. Nachher wird $^3/_4$ der Flüssigkeit abdestillirt und der Rückstand wieder mit Aether ausgeschüttelt, das Destillat für sich ebenfalls durch Abdestilliren auf $^1/_4$ eingeengt und mit Aether extrahirt u. s. w., bis keine merkliche Quantität von Lacton mehr in den Aether übergeht.

Da das Butyrolacton ausserordentlich leicht in Wasser löslich ist, lässt es sich aus viel Wasser nur sehr schwer mit Aether extrahiren und man muss in jedem Falle 20—30 Mal mit Aether ausschütteln, um befriedigende Ausbeute zu erhalten.

Das auf diese Weise gewonnene, stark nach Essigsäure riechende Produkt wurde der fractionirten Destillation unterworfen, wobei zuerst Wasser und Essigsäure übergingen, dann folgte ein geringer Theil zwischen 150 und 190°, während von 190—220° der grösste Theil des Produktes überging, unter Hinterlassung einer dicken, bräunlich gefärbten, stark sauer reagirenden Flüssigkeit[1], deren grösster Theil von 220—300° destillirte. Durch wiederholtes Fractioniren der von 150—190° und von 190—220° übergegangenen Antheile gelingt es, den grössten Theil derselben als farblose von 200—205° siedende, sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Dieselbe wird mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade wird das Lacton mit geglühtem kohlensauren Kalium sorgfältig getrocknet und rectificirt. Es geht unter Hinterlassung eines unerheblichen Rückstandes fast die ganze Menge der Flüssigkeit von 201—203° über. Eine Verbrennung der so erhaltenen neutral reagirenden Flüssigkeit ergab folgendes Resultat.

0,2105 Gr. Substanz gaben 0,4245 Gr. CO_2 und 0,1340 Gr. H_2O.

	Berechnet für: $C_4\,H_6\,O_2$	Gefunden:
C	55,81	55,01
H	6,98	7,08
O	37,21	—
	100,00.	

Wie man sieht, war das Lacton noch nicht vollkommen rein, desshalb kochte ich dasselbe von Neuem 3—4 Stunden lang mit Barythydrat, entfernte das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure und dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade bis zum Festwerden des Salzes ein. Dann wurde die

[1] Siehe S. 20.

Masse zu Pulver zerrieben und mit absolutem Alkohol bei Siedehitze digerirt. Das γ-oxybuttersaure Baryum bleibt ungelöst zurück; es wird im Luftbade vom Alkohol befreit, in wenig Wasser aufgelöst und das Baryum möglichst genau mit Schwefelsäure gefällt. Nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums, wird die Flüssigkeit eine kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, nach dem Erkalten mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Darauf wird der Aether entfernt und das Lacton mit geglühtem kohlensauren Kalium getrocknet und rectificirt. Fast die ganze Menge des so erhaltenen Lactons ging bei 202—203° über.

Da das Lacton, wie schon erwähnt, in Wasser ausserordentlich leicht löslich ist und in Folge dessen mit Aether nur schwer extrahirt werden kann, so sind bei diesem Verfahren der Reinigung grosse Verluste unvermeidlich. Eine Analyse des so gereinigten Lactons gab folgendes Resultat.

0,3275 Gr. Substanz gaben 0,6680 Gr. CO_2 und 0,2090 Gr. H_2O.

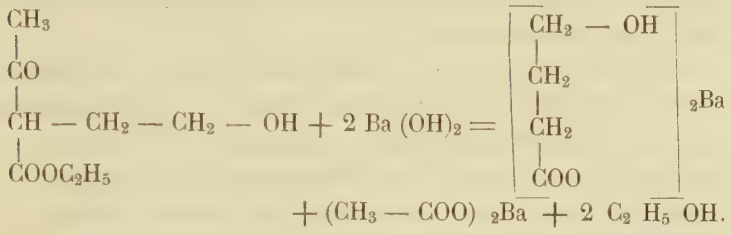
	Berechnet für: $C_4 H_6 O_2$	Gefunden:
C	55,81	55,63
H	6,98	7,09
O	37,21	—
	100,00.	

Der Siedepunkt und die procentische Zusammensetzung der Verbindung stimmen ganz genau mit dem Saytzeff'schen Butyrolacton überein.

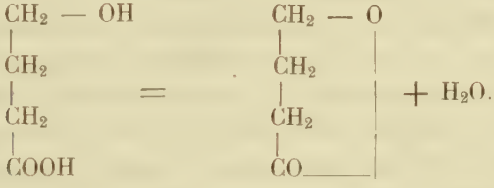
Die Bildung des Lactons geht auf folgende Weise vor sich. Bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Natracetessigester entsteht Aethylenhydratacetessigester

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH{-}Na \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + \begin{array}{l} \\ \\ CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 - Cl \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH - CH_2 - CH_2 - OH \\ | \\ COOC_2H_5. \end{array} + Na\,Cl$$

Derselbe spaltet sich beim Verseifen mit concentrirter Lösung von Barythydrat in essigsaures und γ-oxybuttersaures Baryum:



Die aus dem Baryumsalz, durch Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure freigemachte γ-Oxybuttersäure zerfällt bei der Destillation vollständig in Lacton und Wasser



Eigenschaften des Butyrolactons und der γ-Oxybuttersäure.

Das Butyrolacton ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von vollkommen neutraler Reaction, welche bei 202—203° siedet, bei — 17° nicht fest wird und den charakteristischen Lactongeruch besitzt. Es ist ebenso wie das Valerolacton mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar und scheidet sich aus der nicht zu verdünnten wässerigen Lösung durch Zusatz von kohlensaurem Kalium als Oelschicht ab. In dieser Beziehung verhält es sich wie alle bis jetzt bekannten Lactone.

Die meisten Lactone scheiden sich aus ihrer kalt gesättigten wässerigen Lösung schon beim Erwärmen theilweise ab und dadurch wird die Flüssigkeit milchig; diese Eigenschaft besitzt das Butyrolacton nicht.

Dasselbe ist, wie alle bis jetzt bekannten Lactone, mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt langsam beim Kochen seiner wässerigen Lösung mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der γ-Oxybuttersäure.

Die reine Säure wurde aus ihrem Baryumsalz durch unvollständiges Zersetzen desselben mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether dargestellt. Sie ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei —17° nicht fest wird und sich klar in Wasser auflöst. Sie ist bei niedriger Temperatur beständig, zerfällt aber langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen grossentheils in Lacton und Wasser. Eine Quantität der auf obige Weise erhaltenen Säure zerfiel schon beim Verdunsten des Aethers auf dem Wasserbade grossentheils in das Lacton, denn nach dem Verdunsten des Aethers und Auflösen des stark sauer reagirenden Rückstandes in Wasser konnte man, beim Sättigen der Lösung mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung, eine grosse Menge Lacton abscheiden, während keine Abscheidung eines Oeles stattfand, wenn der Aether nicht in der Wärme, sondern bei gewöhnlicher Temperatur durch Ueberleiten eines Luftstromes verdunstet wurde. Um festzustellen, ob die Säure durch Erhitzen vollständig in das Lacton übergeführt werden könne, wurde eine Quantität derselben in Wasser gelöst und am Rückflusskühler eine kurze Zeit gekocht; nach dem Erkalten reagirte die Lösung noch stark sauer.

Die γ-Oxybuttersäure ist wie alle Oxysäuren eine starke Säure. Mit Basen, ebenso mit allen Carbonaten gibt sie leicht Salze.

Bei der Destillation zerfällt die γ-Oxybuttersäure vollständig in Lacton und Wasser.

Da die Salze dieser Säure von Saytzeff eingehend untersucht wurden, so habe ich nur das Baryumsalz näher studirt.

Baryumsalz.

Das Lacton wurde mit Barythydrat im Ueberschuss 3—4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachdem das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure entfernt war, wurde das Filtrat bis zur Syrupconsistenz eingedampft. Dieser Syrup wird selbst bei monatelangem Stehen unter dem Exsiccator nicht krystallinisch, sondern er liefert eine farblose harte gummiartige Masse. Dieselbe ist hygroskopisch und in absolutem Alkohol unlöslich. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Baryumsalzes auf dem Wasserbade scheidet sich immer kohlensaures Baryum in kleiner Menge ab, was auf eine Zersetzung des Baryumsalzes in seiner wässerigen Lösung hindeutet. Das trockene Salz ist vollkommen beständig und erleidet auch bei stundenlangem Erhitzen im Luftbade auf 120° keine Zersetzung.

Um das Baryumsalz rein und frei von kohlensaurem Baryum zu erhalten, ist es nöthig die möglichst concentrirte Lösung desselben zu filtriren und schnell unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade bis zum Festwerden einzudampfen. Dann scheiden sich nur Spuren von kohlensaurem Baryum ab und das Salz ist fast trocken, so dass es im Luftbade schon nach kurzer Zeit constantes Gewicht annimmt.

Eine Baryumbestimmung gab folgende Zahlen:

0,2055 Gr. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1400 Ba SO_4.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_4 H_7 O_3)_2 Ba$		
Ba	39,94	40,06.

Verhalten des Butyrolactons und der γ-Oxybuttersäure gegen Wasser.

Das Lacton wurde mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt; nach eintägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zeigte die Flüssigkeit noch keine saure Reaction, während eine solche nach mehreren

Tagen eintrat. Beim Kochen des Lactons mit Wasser tritt schon nach 1—2 Stunden saure Reaction ein. Wird das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so erfolgt die Säurebildung bis zu einem bestimmten Grade, über welchen hinaus auch bei anhaltendem Kochen kein Lacton mehr in Säure überzuführen ist. Die Säurebildung geht erst wieder weiter vor sich, wenn man die entstandene Säure mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, das Lacton mit Aether ausschüttelt und von Neuem mit Wasser kocht.

Um über den ganzen Gang der Säurebildung und über die entstandene Menge derselben näheren Aufschluss zu erhalten, wurde folgender Versuch angestellt:

0,95 Gr. Lacton wurde in 100 cbcm. Wasser gelöst (bei dieser Verdünnung liess sich das Lacton noch durch Sättigen mit kohlensaurem Kalium unter Abkühlung in deutlich erkennbaren Oeltröpfchen abscheiden, während dies nach zweistündigem Kochen nicht mehr möglich war) und am Rückflusskühler gekocht. In bestimmten Intervallen wurden je 5 cbcm. der Lösung entnommen und darin die gebildete Säure durch Titriren mit Natronlauge bestimmt.

10 cbcm. Natronlauge entsprachen 2,2 cbcm. Oxalsäurelösung (12,8 Gr. $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ zu 1000 cbcm. Wasser, d. i. = $^1/_5$ Normallösung).

I. Nach 2 Stunden: 5 cbcm. Lösung erforderten 1 cbcm. Natronlauge. Es waren also 0,076 Gr. = 8,0% des angewandten Lactons in Säure verwandelt.

II. Nach 5 St.: 5 cbcm. Lösung erforderten 1,7 cbcm. NaOH entsprechend 0,129 Gr. = 13,6% Lacton.

III. Nach 7 St.: 5 cbcm. Lösung erforderten 2,1 cbcm. NaOH entsprechend 0,159 Gr. = 16,8% Lacton.

IV. Nach 8 St.: 5 cbcm. erforderten 2,3 cbcm. NaOH entsprechend 0,174 Gr. = 18,4% Lacton.

V. Nach 10 St.: 5 cbcm. erforderten 2,5 cbcm. NaOH entsprechend 0,190 Gr. = 20,0% Lacton.

VI. Nach 12 St. : 5 cbcm. erforderten 2,6 cbcm. NaOH entsprechend 0,198 Gr. = 20,8 % Lacton.

VII. Nach 14 St. : 5 cbcm. erforderten 2,6 cbcm. NaOH entsprechend 0,198 Gr. = 20,8 % Lacton.

Es kam nun darauf an, nachzuweisen, ob die entstandene Säure γ-Oxybuttersäure sei, oder ob das Butyrolacton in die entsprechende ungesättigte Säure nach folgender Gleichung umgewandelt war :

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH_2 - CO = CH_2 = CH - CH_2 - COOH. \\ \quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad O\text{———————}| \end{array}$$

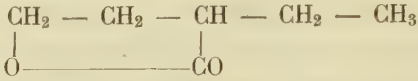
Zu dem Behufe wurde das Lacton 4—5 Stunden mit Wasser gekocht, dann nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, die Lösung vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem so das Lacton entfernt war, wurde die Lösung auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Es blieb ein bräunlich gefärbtes Salz zurück, dessen Menge jedoch zu gering war, um es reinigen und analysiren zu können.

Um zu constatiren, ob die entstandene Säure mit Wasserdämpfen flüchtig sei, wurde die Lösung des Lactons nach 4—5 stündigem Kochen am Rückflusskühler destillirt; das Destillat reagirte zwar sauer, jedoch war die Menge der flüchtigen Säure für eine weitere Untersuchung nicht ausreichend.

Bei einem anderen Versuche wurde die freie Säure, welche aus γ-oxybuttersaurem Baryum durch unvollständige Zersetzung mit Salzsäure und Extrahiren mit Aether gewonnen war, in Wasser aufgelöst und der Destillation unterworfen, wobei ebenfalls in geringer Menge eine Säure überging.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass bei der Destillation der γ-Oxybuttersäure mit Wasser eine flüchtige Säure entsteht. Um die Natur dieser flüchtigen Säure, ebenso derjenigen, welche beim Kochen des Lactons mit Wasser entsteht, kennen zu lernen,

beschloss ich, in das Butyrolacton eine Aethylgruppe einzuführen. Ich hoffte zu dem analog constituirten α-Aethylbutyrolacton



zu gelangen, von welchem man annehmen konnte, dass es erstens höher sieden, zweitens im Wasser schwerer löslich sein würde, als das Butyrolacton. Es würden dadurch zwei Hauptschwierigkeiten, welche bei der Darstellung und Untersuchung des Butyrolactons obwalten, beseitigt.

Ehe ich zu der Darstellung des α-Aethylbutyrolactons übergehe, möchte ich einiges über die hochsiedenden Produkte, welche bei der Darstellung des Butyrolactons zugleich entstanden waren, erwähnen, obwohl dieses mit der vorliegenden Arbeit in keinem direkten Zusammenhang steht.

Diese Produkte stellen einen braunen, schwerflüssigen, stark sauer reagirenden Syrup dar, dessen grösster Theil von 220—300° destillirte. Dieser Syrup wurde mit Barythydrat 3—4 Stunden gekocht, das überschüssige Baryum durch Einleiten von Kohlensäure entfernt und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb ein braungefärbter Syrup zurück, welcher bei weiterem Erhitzen gerade so, wie das γ-oxybuttersaure Baryum, zu einer gummiartigen Masse erstarrte. Dieser Syrup konnte selbst nach monatelangem Stehen im Vacuum nicht krystallinisch erhalten werden. Er war hypogroskopisch und in absolutem Alkohol unlöslich.

Eine Baryumbestimmung des bei 120° getrockneten Salzes gab folgende Zahlen:

0,2790 Gr. Substanz gaben 0,1760 Gr. $BaSO_4$

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_4H_7O_3)_2Ba$		
Ba	39,94	37,1.

Der Baryumbestimmung und den sonstigen Eigenschaften nach ist dieser braune Syrup von der wahren γ-Oxybuttersäure wesentlich verschieden.

Sonne[1] erhitzte das Produkt, welches er aus seinem Ester durch Kochen mit Barythydrat, Zersetzen des gebildeten Salzes mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether erhalten hatte, auf dem Wasserbade, um es vom Aether, Wasser und Essigsäure zu befreien. Da die γ-Oxybuttersäure beim Erhitzen grossentheils in Lacton zerfällt, und das Lacton an und für sich und ebenso mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so hat Sonne durch Erhitzen seines Produktes das Lacton gänzlich verloren und nur diese braune hochsiedende Masse zurückbehalten, welche auch bei meiner Darstellung des Lactons entstanden war. Diese braune Masse ist meiner Ansicht nach ein Condensationsprodukt der γ-Oxybuttersäure.

---

1 Ueber γ-Oxybuttersäure. Dissertation, Würzburg 1881.

II. Ueber das α-Aethylbutyrolacton und die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure.

Bei der Darstellung dieses Lactons war es zunächst wichtig festzustellen, ob das Aethylenchlorhydrin auf den substituirten Acetessigester ebenso wirkt wie auf Acetessigester selbst.

Da der Aethylacetessigester bei 196° siedet, also fast 16° höher als der Acetessigester, so hoffte ich ihn vollkommen vom Acetessigester trennen zu können. Es war das bei dieser Methode von grosser Wichtigkeit, denn wenn Acetessigester noch dabei war, so hätte ich schliesslich ein Gemenge von Butyrolacton und α-Aethylbutyrolacton erhalten, welche bei kleineren Mengen sehr schwer vollständig von einander zu trennen gewesen wären.

Die zur Darstellung benutzten Materialien waren vollkommen rein; das Aethylenchlorhydrin siedete bei 128—131°, der Acetessigester bei 180—182°, das Jodäthyl bei 72—73°, und der Alkohol war vollkommen wasserfrei. Bei der Darstellung des Aethylacetessigesters habe ich mich der von Conrad und Limpach[1] angegebenen Methode zur Gewinnung der substituirten Acetessigester bedient. Die Reaction verläuft jedoch nicht so schnell wie nach den Angaben von Conrad und Limpach anzunehmen ist, sondern ist erst nach 16 Stunden beendigt und die Ausbeute ist eine bedeutend geringere. Aus 130 Gr. Acetessigester habe ich 115 Gr. von bei 190—198° übergehendem Aethylacetessigester gewonnen. Derselbe wurde zum zweiten Male nach Miller[2] mit schwefelsaurem Natrium getrocknet und rectificirt. Es wurden 100 Gr. von bei 195—198° siedendem Aethylacetessigester gewonnen, welcher zur Darstellung des Lactons benutzt wurde.

[1] Annal. 192, 153.

[2] Annal. 200, 281.

Darstellung des Aethylenhydrat-æthylacetessigesters oder α-Acetyl-α-æthyl-γ-oxybuttersäureesters.

Es wurden in kleinen Portionen je 5,8 Gr. Natrium in 70,0 Gr. absoluten Alkohols aufgelöst und 40,0 Gr. Aethylacetessigester hinzugefügt. Ohne den Aethylnatracetessigester zu isoliren, wurden noch 20,4 Gr. Aethylenchlorhydrin zugesetzt. Die erste Abscheidung von Chlornatrium geht in der Kälte fast momentan vor sich, indem die Flüssigkeit sich erwärmt; jedoch vermehrt sich dessen Menge nur langsam und die Reaction muss durch Erhitzen auf dem Wasserbade unterstützt werden; auch dann geht sie nur langsam vor sich und ist erst in 25—30 Stunden vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols bleibt eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit zurück, im Gegensatz zum Aethylenhydratacetessigester, welcher nach dem Destilliren des Alkohols ganz braun aussah. Dann wird die Flüssigkeit mit absolutem Aether behandelt und vom Chlornatrium abfiltrirt. Eine kleine Menge des Esters wurde der Destillation unterworfen. Es gingen bis 120° Aether, Alkohol, Wasser etc. über, von 120—200° destillirte ein geringer Theil, welcher aus unangegriffenem Aethylacetessigester bestand, von 200—220° eine farblose Flüssigkeit, hierbei trat aber Zersetzung ein und es ging von 220—240° eine gelbe, brenzlich riechende Flüssigkeit über. Der Antheil von 200—220° besass auch schon den brenzlichen Geruch, was auf die Zersetzung hindeutete. Es schien nicht nothwendig, den rohen Ester zu analysiren, darum ging ich sofort zur Verseifung desselben über.

Darstellung des α-Aethylbutyrolactons.

Bei der Verseifung des Esters wurde dasselbe Verfahren angewendet, wie beim Aethylenhydratacetessigester. Die $1\frac{1}{2}$fache Menge des zur Verseifung

des Esters erforderlichen Barythydrats wurde in wenig Wasser gelöst und in einen Kolben gebracht, durch dessen Hals ausser dem Kühler noch ein Tropftrichter führte. Der Ester wurde in die siedende Lösung des Barythydrats getropft. Die Verseifung ging ziemlich schnell vor sich. Es schied sich jedoch viel kohlensaures Baryum ab, so dass der Kolbeninhalt breiartig und das weitere Kochen unmöglich wurde. Nachdem die ganze Menge Ester zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat noch 2—3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nachher wurde die Flüssigkeit in eine offene Schale gebracht, und unter Ersetzung des verdampfenden Wassers noch einige Stunden über freiem Feuer gekocht, um das bei dieser Reaction entstehende Keton zu entfernen. Dann wurde das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt, die Flüssigkeit vom kohlensauren Baryum abfiltrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Das Gemenge der Baryumsalze wurde in wenig Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure zersetzt, dann die Flüssigkeit vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt; das Filtrat geht dabei trübe durch, doch rührt die Trübung nicht von schwefelsaurem Baryum, sondern von dem schwer in Wasser löslichen α-Aethylbutyrolacton her. Man sieht sogar, wenn nicht zu viel Wasser genommen war, grosse Oeltropfen vom Lacton an der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen. Nach dem Auswaschen des Rückstandes mit Wasser wird das Filtrat mit Aether extrahirt. In Folge der Schwerlöslichkeit des Lactons genügt ein 6maliges Ausschütteln mit Aether, um fast die gesammte Menge des Lactons zu erhalten. Der ätherische Auszug wurde einer fractionirten Destillation unterworfen; es gingen bis 110° etwas Aether, Wasser und Essigsäure, von 110—130° Essigsäure, von 130—170° Essigsäure und etwas Buttersäure über; von 170—210° destillirte ein geringer

Theil, dagegen von 210—220° der grösste Theil des Produktes; es blieb ein unerheblicher brauner Rückstand. Durch wiederholtes Fractioniren der Antheile von 170—210° und von 210—220°, gelang es, den grössten Theil der Fraction, als eine von 214—218° siedende sauer reagirende Flüssigkeit zu gewinnen. Sie wurde mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Entfernen des Aethers wurde sie mit geglühtem kohlensaurem Kalium getrocknet und rectificirt. Es ging zuerst etwas Aether über, dann stieg das Quecksilber bis 214°; von 214—215° gingen einige Tropfen, dagegen bei 215° der grösste Theil und von 215—216° unter Hinterlassung eines unbedeutenden Rückstandes ein geringer Theil der Flüssigkeit über.

Das so erhaltene Lacton war nicht ganz rein, denn es löste sich in Wasser nicht vollkommen klar auf, sondern es entstand eine geringe Trübung, was das Vorhandensein irgend einer fremden Substanz vermuthen liess. Um das Lacton ganz rein zu erhalten, wurde es, wie beim Butyrolacton, 3—4 Stunden mit überschüssigem Barythydrat gekocht, dann das Baryum durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft. Darauf wurde das Baryumsalz gepulvert und mit heissem absolutem Alkohol, in welchem es, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt war, schwer löslich ist, digerirt; das Salz auf ein Filter gebracht und lange Zeit mit kaltem absolutem Alkohol nachgewaschen. Um es vom Alkohol vollständig zu befreien, wurde es im Luftbade bei 100° getrocknet. Dann wurde das Baryumsalz in wenig Wasser gelöst, das Baryum wieder mit Schwefelsäure gefällt und nach dem Abfiltriren des schwefelsauren Baryums das Filtrat eine kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit kohlensaurem Kalium alkalisch gemacht und mit

Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand mit geglühtem kohlensauren Kalium getrocknet und rectificirt.

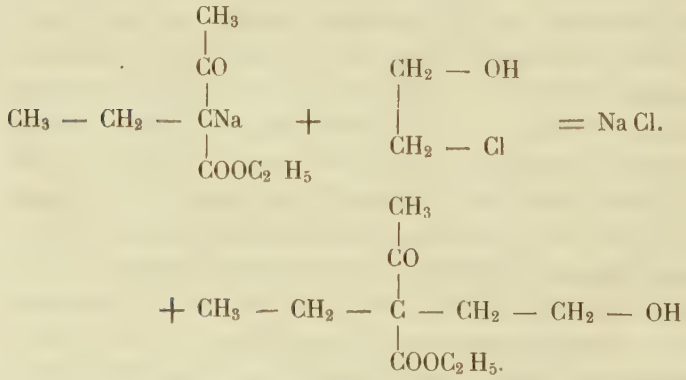
Es ging fast die ganze Menge der Flüssigkeit ohne Hinterlassung irgend eines Rückstandes constant bei 215° über.

Eine Elementaranalyse gab folgendes Resultat:

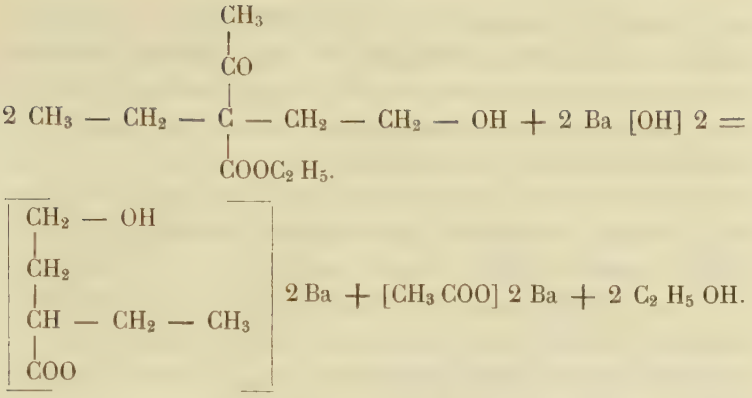
0,2470 Gr. Substanz gaben 0,5710 Gr. CO_2 und 0,1960 Gr. H_2O.

	Berechnet für: $C_6 H_{10} O_2$	Gefunden:
C	63,16	63,05
H	8,77	8,83
O	28,07	—
	100,00.	

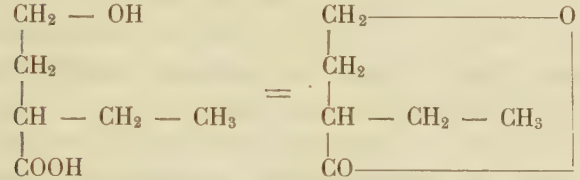
Die procentische Zusammensetzung der neuen Verbindung stimmt ganz genau mit derjenigen des gesuchten α-Aethylbutyrolactons überein. Das Aethylenchlorhydrin wirkt also auf den substituirten Acetessigester ebenso, wie auf Acetessigester selbst ein. Zuerst entsteht dabei α-Acetyl-α-äthyl-γ-oxybuttersaureäthylester nach folgender Gleichung:



Dieser Ester zerfällt bei der Verseifung mit concentrirter Lösung von Barythydrat in α-Aethyl-γ-oxybuttersaures und essigsaures Baryum:



Die α-Aethyl-γ-oxylbuttersäure zerfällt beim Freiwerden aus ihrem Baryumsalz grossentheils in das Lacton und Wasser:



Die Menge der Essigsäure, welche bei dieser Reaction entsteht, ist ziemlich gross. Ihr Siedepunkt, charakteristischer Geruch und die Essigätherreaction machten eine Elementaranalyse überflüssig.

Eigenschaften des α-Aethylbutyrolactons und der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure.

Dieses Lacton ist eine farblose, leicht bewegliche und aromatisch riechende Flüssigkeit, die ohne Zersetzung constant bei 215° siedet und vollkommen neutral reagirt. Bei —17° bleibt dasselbe noch flüssig und sein specifisches Gewicht bei 16° beträgt 1,0348. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, dagegen löst es sich erst in dem 10-11 fachen Volumen Wasser bei 0° vollkommen klar auf. Beim Eintauchen seiner wässerigen Lösung in warmes Wasser bildet sich sofort eine milchige Trübung, bei 80—90° verschwindet dieselbe

und erscheint wieder beim Erkalten; bei 0° wird die Flüssigkeit wieder vollkommen klar. Diese Reaction ist so empfindlich, dass in der klaren wässerigen Lösung des Lactons schon durch die Wärme der Hand die Trübung hervorgebracht wird.

Wird mehr Wasser genommen als für die Lösung des Lactons nöthig ist, so tritt die Trübung nur noch schwer ein und bei dem Verhältniss 1 : 15 ist dieselbe gar nicht mehr hervorzubringen. In dieser Beziehung verhält sich das α-Aethylbutyrolacton gerade so, wie alle bis jetzt bekannten, mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischbaren Lactone.

Die wässerige Lösung des Lactons ist vollkommen neutral und durch Zusatz von kohlensaurem Kalium wird das Lacton als Oel abgeschieden; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig und gibt beim Kochen mit kohlensauren Salzen, rascher beim Kochen mit Barythydrat die Salze der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure.

Die reine Säure, welche durch unvollständiges Zersetzen ihres Baryumsalzes mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen war, ist eine farblose, stark sauer reagirende und dicke Flüssigkeit, die bei —17° nicht fest wird.

Die Beständigkeit der Säure bei niedriger Temperatur wurde auf folgende Weise bewiesen. Die Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt und der Aether durch Ueberleiten eines Luftstromes entfernt. Die zurückbleibende Säure wurde in kaltem Wasser gelöst und die klare wässerige Lösung unter Abkühlung mit kohlensaurem Kalium gesättigt; es wurde dadurch gar keine Oelschicht abgeschieden. Als bei einem analogen Versuch der Aether aber auf dem Wasserbade verjagt war, schied der Rückstand mit CO_3K_2 sofort das Lacton ab. Die wässerige Lösung der Säure bleibt, nachdem sie eine kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht war, stark sauer; wurden jedoch vor dem Kochen ein paar Tropfen Salzsäure zugesetzt, so wurde durch

Ausschütteln mit Aether ein fast neutraler Auszug gewonnen, welcher aus dem Lacton bestand.

Um zu sehen, ob die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure ebenso wie die γ-Oxybuttersäure beim Destilliren mit Wasser eine flüchtige Säure liefert, wurde sie mit Wasser verdünnt und destillirt. Im Destillat konnte selbst mit dem empfindlichsten Lacmuspapier keine saure Reaction nachgewiesen werden, während der Rückstand dieselbe in hohem Maasse zeigte.

Die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure zerfällt bei der Destillation in Lacton und Wasser und ist eine starke Säure; sie gibt mit allen Basen und Carbonaten leicht Salze, von denen die folgenden näher untersucht worden sind.

Baryumsalz.

Das Baryumsalz wurde durch Kochen des Lactons mit Barythydrat gewonnen. Dasselbe bleibt nach dem Entfernen des überschüssigen Baryums durch Einleiten von Kohlensäure und Eindampfen des Filtrates auf dem Wasserbade als ein farbloser Syrup zurück, der unter dem Exsiccator zu einer farblosen gummiartigen Masse eintrocknet. Es ist ein wenig hygroskopisch und in absolutem Alkohol schwer löslich. Beim Erkalten der heiss gesättigten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet es sich ebenso wie das oxyisocapronsaure Baryum[1] fein krystallinisch aus. Als einige von den Krystallen in die gummiartige Masse gebracht wurden, welche schon eine Woche unter dem Exsiccator gestanden hatte, bedeckte sich nach einiger Zeit die ganze Schale mit wunderschönen rosettenförmig gruppirten Krystallen. Dieses ist das einzige Baryumsalz von allen bis jetzt dargestellten γ-Oxysäuren, welches in so schönen Krystallen erhalten worden ist. Dieses Baryumsalz zersetzt sich, ebenso wie das γ-oxybuttersaure Baryum und wie die Baryumsalze der meisten

[1] Annal. 200, 63.

γ-Oxysäuren, beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade etwas unter Abscheidung von kohlensaurem Baryum, im trockenen Zustande dagegen ist es beständig. Für die Reindarstellung des Salzes wurde dieselbe Methode angewendet wie bei dem γ-oxybuttersauren Baryum.

0,3050 Gr. des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,1790 Gr. $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_6 H_{11} O_3)_2 Ba$		
Ba	34,34	34,50.

Calciumsalz.

Das Calciumsalz wurde auf dieselbe Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Es ist nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol sehr schwer, aber in Wasser leicht löslich. Dasselbe besitzt ein grosses Krystallisationsvermögen. Schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade scheidet sich eine Krystallhaut ab, und beim Erkalten erstarrt die ganze Lösung zu rosettenförmig gruppirten Krystallen. Auch dieses Calciumsalz ist bis jetzt von allen Calciumsalzen der übrigen γ-Oxysäuren das einzige, welches dieses Verhalten zeigt.

Beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade zersetzt es sich in geringer Menge, wie das Baryumsalz; in trockenem Zustande kann es ohne Zersetzung bis auf 100° erhitzt werden; über 100° tritt jedoch Zersetzung ein.

Entfernt man in dem Augenblick, wo die Krystallausscheidung beginnt, die Lösung des Salzes vom Wasserbade, so wird dieselbe durch blosses Umrühren mit dem Glasstabe bald fest. Das so erhaltene Salz wurde auf Filtrirpapier gebracht und bei Zimmertemperatur getrocknet.

0,2740 Gr. lufttrockenen Salzes gaben bei 100° 0,0100 Gr. H_2O ab und lieferten 0,1200 Gr. $CaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
$(C_6 H_{11} O_3)_2 Ca$		
Ca	13,25	13,37.

Die Wasserbestimmung gab folgende Zahlen:

Berechnet für:			Gefunden:
$(C_6 H_{11} O_3)_2 Ca + 1$ Mol. H_2O	$(C_6 H_{11} O_3)_2 Ca + 1/2$ Mol. H_2O	$3 (C_6 H_{11} O_3)_2 Ca + 2$ Mol. H^2O	
5,62	2,89	3,82	3,65.

Silbersalz.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu der concentrirten Lösung des Baryumsalzes als ein dicker, weisser Niederschlag aus. Dasselbe wurde zuerst mittelst der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit, dann zwischen Filtrirpapier gepresst und aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise wurde es in feinen weissen Nadeln erhalten, welche sich am Lichte zersetzten. Das Salz ist in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich und zersetzt sich in wässeriger Lösung etwas beim Erhitzen.

Es ist sehr schwer, das Salz vollkommen frei von salpetersaurem Baryum zu erhalten, weil dieses mit dem Silbersalz gleichzeitig gefällt wird. Ein nur zweimal aus Wasser umkrystallisirtes Salz gab folgende Zahlen:

0,1240 Gr. wurde bei 40—50° getrocknet, da bei 60° schon Zersetzung eintrat und gab beim Glühen 0,0570 Gr. Ag.

Berechnet für: $C_6 H_{11} O_3 Ag$		Gefunden:
Ag	45,19	45,97.

Es enthielt sonach noch Spuren von salpetersaurem Baryum. Dasselbe Salz wurde noch zweimal umkrystallisirt, alsdann lieferten 0,1096 Gr. beim Glühen 0,0496 Gr. Ag.

Berechnet für: $C_6 H_{11} O_3 Ag$		Gefunden:
Ag	45,19	45,25.

Verhalten des α-Aethylbutyrolactons gegen Wasser.

Um zu sehen, ob dieses Lacton sich gegen Wasser ebenso verhält, wie das Butyrolacton, wurde bei 215°

constant siedendes, vollkommen neutral reagirendes Lacton in Verhältniss 1 : 15 in Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach acht Tagen reagirte die Lösung noch neutral. Es wurden andererseits fast 2 Gr. Lacton in demselben Verhältniss in Wasser gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Nach 1—2 Stunden reagirte die Flüssigkeit sauer; jedoch war die Menge der gebildeten Säure nur gering, so dass eine kleine Menge von kohlensaurem Calcium zur Neutralisation genügte.

Bei einem anderen Versuche habe ich dieselbe Menge Lacton in dem 100fachen Volumen Wasser gelöst und ebenso lange gekocht, wie vorher; nach dem Neutralisiren wurde mehr Calciumsalz erhalten, als bei dem Verhältniss 1 : 15.

Das Kochen der ersteren Lösung (1 : 15) wurde weiter fortgesetzt und je nach 5—6 Stunden wurde die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, vom überschüssigen kohlensauren Calcium abfiltrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde der ätherische Auszug wieder mit Wasser gekocht.

Nachdem dieses Verfahren 7—8 mal wiederholt war, wurden alle erhaltenen Calciumsalze zusammengebracht und auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft, wobei etwa 0,4 Gr. eines bräunlich gefärbten Salzes erhalten wurden.

Dasselbe besass ganz genau dieselben Eigenschaften, wie das α-äthyl-γ-oxybuttersaure Calcium, welches durch Kochen des Lactons mit Calciumhydrat gewonnen war. Es war auch in Wasser leicht löslich, nicht hygroskopisch, in absolutem Alkohol sehr schwer löslich, so dass es leicht von der braunen Farbe durch Digeriren mit heissem absoluten Alkohol befreit werden konnte.

Beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung auf dem Wasserbade schied sich dieselbe rosettenförmig

krystallinische Haut ab und die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu Krystallen derselben Form. Seine wässerige Lösung zersetzt sich auch beim Erhitzen auf dem Wasserbade, während das trockene Salz bei 100° beständig ist; über 100° erhitzt, zersetzt es sich.

Es wurde ebenso wie das Calciumsalz der Oxysäure lufttrocken gemacht.

0,2820 Gr. verloren bei 100° 0,0100 Gr. Wasser = 3,55 p. C. und gaben 0,1250 Gr. $CaSO_4$.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$(C_6 H_{11} O_3)_2 Ca$	
Ca	13,25	13,51.

Der Wassergehalt stimmt mit dem beim α-äthyl-γ-oxybuttersauren Calcium gefundenen überein.

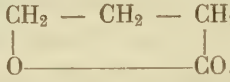
Der Mehrgehalt an Calcium und Mindergehalt an Wasser rühren von der schon erwähnten Zersetzung des Salzes und Abscheidung von kohlensaurem Calcium her.

Um zu sehen, ob die beim Kochen des Lactons mit Wasser entstandene Säure flüchtig ist, wurde nach 6stündigem Kochen des Lactons mit Wasser der Kühler umgedreht und destillirt. Der Rückstand reagirte stark sauer, während das übergehende Destillat vollkommen neutral war. Dann wurden zu dem Rückstande ein paar Tropfen Salzsäure gesetzt und am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten und Ausschütteln mit Aether wurde ein fast neutraler Auszug gewonnen.

Schlussbetrachtung.

Durch die Untersuchung im ersten Theil der vorliegenden Arbeit ist es bewiesen, dass bei der Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Acetessigester schliesslich die γ-Oxybuttersäure entsteht, welche aber unter den gegebenen Versuchsbedingungen, nämlich durch Erhitzen bei Gegenwart von Mineralsäuren, in Lacton und Wasser zerfällt.

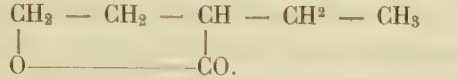
Da die Constitution des Acetessigesters und des Aethylenchlorhydrins längst exact bewiesen ist, so kommt dem entstandenen Butyrolacton folgende Constitution zu :



Sowohl nach seiner Constitution, als auch nach seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften ist dieses Lacton ebenso wohl mit dem von Saytzeff durch Reduction des Succinylchlorids erhaltenen, als auch mit dem von Frühling synthetisch aus dem Trimethylencyanhydrin dargestellten Butyrolacton identisch.

Die in dieser Arbeit zur Gewinnung des Butyrolactons angewandte Methode ist für die Darstellung der analog constituirten Lactone ausgezeichnet. Sie ist zum ersten Male von Sonne für die Darstellung der γ-Oxybuttersäure benutzt worden; derselbe hat aber kein befriedigendes Resultat damit erzielt. Das Hauptprodukt bei dieser Reaction, das Butyrolacton, hat er übersehen, hingegen das Nebenprodukt, die braune, schwerflüssige und hochsiedende Masse, unter dem Namen der γ-Oxybuttersäure beschrieben. Wie der zweite Theil dieser Untersuchung zeigt, bewährt sich die Methode auch für den substituirten Acetessigester; hier geht die Reaction sogar viel glatter vor sich, als beim Acetessigester selbst, denn es entstehen nur sehr wenig hochsiedende Produkte.

Die Constitution des α-Aethylbutyrolactons ist unzweifelhaft folgende:



Dasselbe ist ein Butyrolacton, in welchem in der α-Stellung für ein Wasserstoffatom eine Aethylgruppe eingetreten ist.

Die beiden untersuchten Lactone sind Glieder einer Reihe von Lactonen, welche ganz anders constituirt sind, als alle bis jetzt bekannten. Sie unterscheiden sich von jenen dadurch, dass sie von solchen Oxysäuren deriviren, welche zwar die Hydroxylgruppe in der γ-Stellung haben, zugleich aber eine primäre Alkoholgruppe ($CH_2 - OH$) besitzen, was bei allen anderen bisher bekannten γ-Oxysäuren nicht der Fall ist.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass diese Lactone die in der Einleitung aufgeführten charakteristischen Eigenschaften der γ-Lactone besitzen. Dadurch ist aber wiederum ein Beweis geliefert, dass die γ-Stellung das Eintreten der Lactonbildung bedingt.

Diese Lactone haben die Eigenschaft, beim Kochen mit Wasser in Säuren überzugehen, was bis jetzt von keinem anderen Lacton bekannt war. Es scheint auch Saytzeff dies schon beobachtet zu haben, denn er sagt an einer Stelle seiner letzten Abhandlung[1]: «Die aus ihrem Baryumsalz auf die oben erwähnte Weise abgeschiedene oder durch direktes Auflösen des Lactons in Wasser dargestellte normale Oxybuttersäure reagirt schwach sauer.» Daraus geht nur hervor, dass Saytzeff beim Auflösen seines Lactons in Wasser eine Säure erhalten hat. Es findet sich aber keine Angabe darüber, ob in diesem Falle das ganze Lacton oder nur ein Theil desselben in die Säure verwandelt wird, ob die Säurebildung durch Erhitzen begünstigt wird und in welcher Zeit sie erfolgt, ja es ist nicht

[1] Journal f. pr. Chem. 25, 67.

einmal die Säure isolirt worden, um festzustellen, dass sie wirklich die γ-Oxybuttersäure sei.

Eine ähnliche Angabe macht Frühling[1] in seiner Abhandlung über die γ-Oxybuttersäure, indem er sagt: «Da das Lacton, wenn es etwas Wasser enthält, nach einiger Zeit leicht in die Säure umgewandelt wird, so kann diese Eigenschaft zur Gewinnung reiner Oxybuttersäure benutzt werden.» Auch er hat ebenso wenig wie Saytzeff untersucht, welche Säure dabei entsteht und in welchen Verhältnissen etc.

Meine Beobachtung stimmt in dieser Beziehung nicht mit derjenigen der oben erwähnten Forscher überein. Ich habe nicht beobachtet, dass das Butyrolacton, «wenn es Wasser enthält, nach einiger Zeit leicht in die Säure umgewandelt wird,» sondern ich habe gefunden, dass es überhaupt nicht möglich ist, dasselbe mit Wasser vollständig in die Säure überzuführen. Mein Butyrolacton, welches mit gleichem Volumen Wasser versetzt war, reagirte nach eintägigem Stehen noch neutral, erst nach längerem Stehen wurde es sauer und die Menge der gebildeten Säure war sehr gering. Um die Säurebildung zu beschleunigen, musste das Lacton mit Wasser gekocht werden. Aber selbst hierbei gelang die Umwandlung nicht vollständig, sondern es trat schliesslich ein Moment ein, von welchem an kein Lacton weiter in Säure übergeführt wurde. Erst nachdem die bis dahin gebildete Säure (beim Butyrolacton 20 % der angewandten Menge Lacton) durch kohlensaures Calcium neutralisirt war, ging die Säurebildung wieder weiter vor sich.

Es folgt daraus, dass sich auch hier, wie beim δ-Lacton der normalen Capronsäure, beim Kochen mit Wasser schliesslich ein Gleichgewichtszustand zwischen Lacton und entstandener Säure herstellt.

Der Umstand, dass Frühling's Lacton mit Wasser schon nach einiger Zeit leicht sauer wurde,

[1] Monatsheft d. Chem. 3, 704.

rührt davon her, dass sein Lacton nicht rein war, denn er schreibt, dass sein Butyrolacton in Wasser löslich, aber nicht in jedem Verhältniss mit demselben mischbar war, während das reine Butyrolacton in jedem Verhältniss mit Wasser mischbar ist. Die seinem Lacton beigemengten, mit Wasser nicht in jedem Verhältniss mischbaren Substanzen sind jedenfalls die Ursache der leichten Säurebildung gewesen.

Ob die beim Kochen mit Wasser gebildete Säure wirklich γ-Oxybuttersäure sei, konnte wegen der geringen Menge derselben nicht festgestellt werden, doch gelang dieser Nachweis vollständig bei der analogen Behandlung des α-Aethylbutyrolactons: denn erstens war die entstandene Säure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, zweitens gab sie beim Neutralisiren mit kohlensaurem Calcium in der Kälte ein Calciumsalz, welches genau dieselben Eigenschaften besass wie das α-äthyl-γ-oxybuttersaure Calcium, welches durch Kochen des Lactons mit Calciumhydrat dargestellt war. Beide Salze sind leicht löslich in Wasser und sehr schwer löslich in absolutem Alkohol. Sie besitzen die merkwürdige Eigenschaft, beim Eindampfen ihrer wässerigen Lösung auf dem Wasserbade sich als krystallinische Haut abzuscheiden und beim Erkalten zu rosettenförmig gruppirten Krystallen zu erstarren; schliesslich stimmte auch der Calcium- und Krystallwassergehalt beider Salze mit einander überein, während das Calciumsalz der entsprechenden ungesättigten Säure, welche etwa hätte entstehen können, bedeutend mehr Calcium enthält, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

α-äthyl-γ-oxybuttersaures Calcium		vorliegendes Salz	α-äthylisocrotonsaures Calcium.
Ca	13,25	13,51	15,04.

Man ersieht hieraus, dass diese γ-Oxysäuren ein ähnliches Verhalten besitzen, wie die δ-Oxycapronsäure, welche auch theilweise beständig ist. Sie zerfallen

ebenfalls beim Freiwerden aus ihren Salzen in der Hitze in erheblicher Menge in Lacton und Wasser bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes, und die Menge der unverändert gebliebenen Säure hängt sowohl von der Natur derselben, als auch von der Concentration der Flüssigkeit ab. Sie ist z. B. bei γ-Oxybuttersäure grösser, als bei der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure.

Der Unterschied zwischen diesen Lactonen und dem δ-Lacton ist der, dass in letzterem in Folge des Vorhandenseins der Hydroxylgruppe in der 4ten Stelle der Lactonring viel lockerer ist, als in ihnen; desshalb gehen die ersteren erst beim längeren Kochen mit Wasser in die Oxysäuren über, während das letztere dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur thut; und die Menge der bis zum Eintritt des Gleichgewichtszustandes gebildeten Säure ist bei ihnen gewiss geringer, als beim δ-Lacton.

Es wurde weiter beim α-Aethylbutyrolacton gezeigt, dass ein paar Tropfen Salzsäure genügen, um die Säurebildung zu verhindern und die gebildete Säure von Neuem wieder in's Lacton zu verwandeln. In dieser Beziehung verhält sich die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure wie die Phenyloxybuttersäure[1]

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - CH_2 - COOH$$

welche bedeutend beständiger ist, als alle anderen γ-Oxysäuren. Diese ist fest, lässt sich aus warmem Wasser unverändert umkrystallisiren und zerfällt erst langsam bei 80° in Lacton und Wasser. Ein paar Tropfen verdünnter Salzsäure genügen aber, um die Spaltung rasch und bei weit niedriger Temperatur herbeizuführen.

Im Uebrigen verhalten sich diese Oxysäuren wie alle anderen γ-Oxysäuren; sie sind starke Säuren,

[1] Jayne. Annal. 216, 105.

werden durch alle Basen und kohlensauren Salze schon in der Kälte mit Leichtigkeit neutralisirt. Die Behauptung Saytzeff's, dass die γ-Oxybuttersäure eine schwache Säure sei, und dass die Carbonate mit Ausnahme derer der Alkalien die Säure nicht vollständig sättigen, beruht auf einem Irrthum. Saytzeff schliesst das nämlich daraus, dass er durch diese Carbonate stets geringere Mengen oxybuttersaurer Salze gewann, als der Menge der dazu verwandten Oxybuttersäure entsprach. Es ist das jedenfalls nicht eine Folge von der Schwäche der Säure, sondern das Produkt, welches Saytzeff in Händen gehabt hat, bestand aus einem Gemisch von einer grossen Menge Lacton mit wenig Säure. Die Lactone werden aber bekanntlich von den Carbonaten der alkalischen Erden in der Kälte fast gar nicht angegriffen und gehen beim Kochen mit denselben nur langsam in die Salze der Oxysäuren über. Bredt[1] hat z. B. gefunden, dass nach 2 ½ stündigem Kochen des Isocaprolactons mit kohlensaurem Baryum nur 23,6 % des Lactons in oxyisocapronsaures Baryum verwandelt werden.

Weiter habe ich ebenso wie Saytzeff beobachtet, dass bei der Destillation der γ-Oxybuttersäure mit Wasser eine flüchtige Säure übergeht, welche aber wegen der geringen Menge nicht isolirt und untersucht werden konnte; dagegen habe ich gefunden, dass die α-Aethyl-γ-oxybuttersäure mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Hieraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass die ganz analog constituirte γ-Oxybuttersäure sich ebenfalls nicht mit Wasserdämpfen verflüchtigt. Das stimmt auch mit unseren jetzigen Erfahrungen über das Verhalten aller Oxysäuren genau überein, von denen bislang noch keine einzige bekannt geworden ist, welche mit Wasserdämpfen flüchtig wäre.

[1] Annal. 208, 57.

Saytzeff[1] will die Flüchtigkeit der γ-Oxybuttersäure durch folgenden direkten Versuch beweisen: «Nachdem die wässerige Lösung der Säure aus einem Oelbade zur Hälfte abdestillirt war, wurde die Säure durch Aether, wie aus dem Rückstande, so auch aus dem Destillate extrahirt.»

Da Saytzeff in dem Destillate auf keine Weise die γ-Oxybuttersäure als solche nachgewiesen hat, so folgt aus diesem Versuche nur, dass bei der Destillation der γ-Oxybuttersäure mit Wasser eine flüchtige Säure entsteht; die Ursache ihrer Bildung ist noch aufzuklären.

Bei dem Saytzeff'schen Versuche war in dem Destillate jedenfalls Lacton mit einer geringen Menge flüchtiger Säure, da ja, wie früher gezeigt worden ist, die γ-Oxybuttersäure beim Erhitzen theilweise in Lacton zerfällt, und dieses mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Wollte Saytzeff den Beweis liefern, dass wirklich γ-Oxybuttersäure im Destillate vorhanden sei, so hätte er das Destillat sofort in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisiren und den Nachweis führen müssen, dass das so erhaltene Calciumsalz γ-oxybuttersaures Calcium sei.

Saytzeff beschreibt das γ-oxybuttersaure Baryum als krystallinisches Salz. Mir ist es auf keine Weise gelungen, dasselbe krystallinisch zu erhalten, während das Baryum- und Calciumsalz der α-Aethyl-γ-oxybuttersäure sehr schöne Krystalle lieferten, wodurch sie sich vor den Baryum- und Calciumsalzen aller übrigen γ-Oxysäuren auszeichnen.

Nachdem das Verhalten der beiden beschriebenen Lactone gegen Wasser festgestellt war, wurden in dieser Richtung auf Veranlassung des Herrn Professor Fittig Versuche auch mit anderen Lactonen gemacht. Herr Professor Fittig hatte die Güte, mir mitzu-

[1] Journal f. pr. Chem. 25, 67.

theilen, dass das normale Caprolacton, Isocaprolacton und Valerolacton bei langem Kochen mit Wasser ebenfalls sauer werden.

Dieses Verhalten der Lactone gegen Wasser, welches hier zum ersten Male näher untersucht worden ist, scheint danach eine allgemeine Eigenschaft aller Lactone zu sein.

Es muss jetzt festgestellt werden, ob bei den anderen Lactonen auch, wie es beim α-Aethylbutyrolacton der Fall ist, die Oxysäuren entstehen, was nach der vorliegenden Untersuchung sehr wahrscheinlich ist.

Lebenslauf.

Verfasser, mohammedanischer Religion, wurde am 24. September 1857 zu Baku in Russland geboren. Seine erste Erziehung bis 1871 hat er in einer mohammedanischen Moschee zu Baku, «Snig-Gala», genossen, wo er die arabische und persische Sprache, Literatur und Geschichte getrieben hat. Nach einjährigem Privatunterricht in der russischen Sprache etc. trat er am 1. September 1872 in die zweite Klasse der russischen Realschule zu Baku ein, welche er im Juni 1878 mit dem Abiturientenzeugniss verliess.

Er besuchte alsdann die deutschen Hochschulen Würzburg, Leipzig und Strassburg. Seine Lehrer waren die Herren Professoren: Fittig, Groth, Hankel, Kohlrausch, Kolbe, Kundt, Ludwig, Medicus, v. Meyer, Rohn, v. Wagner, Weddige, Wislicenus und Zirkel. Diesen seinen verehrten Lehrern spricht Verfasser hiemit seinen Dank aus.